

## PENT COOPERATION TREA

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year) 23 August 2000 (23.08.00)	To:  Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  in its capacity as elected Office
International application No. PCT/JP00/00145	Applicant's or agent's file reference 99-032-PCT
International filing date (day/month/year) 14 January 2000 (14.01.00)	Priority date (day/month/year) 18 January 1999 (18.01.99)
Applicant YAMAGUCHI, Shu et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

08 August 2000 (08.08.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Alejandro HENNING  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 特許協力条約

PCT

## 国際予備審査報告

RECD 16 FEB 2001

WIPO

PCT

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 99-032-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00145	国際出願日 (日.月.年) 14.01.00	優先日 (日.月.年) 18.01.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl' C11D17/06, C11D11/00		
出願人（氏名又は名称） 花王株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で \_\_\_\_\_ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I  国際予備審査報告の基礎
- II  優先権
- III  新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV  発明の単一性の欠如
- V  PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI  ある種の引用文献
- VII  国際出願の不備
- VIII  国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.08.00	国際予備審査報告を作成した日 01.02.01
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 岩瀬眞紀子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3483
	4V 2115

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際予備審査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00145

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ、	出願時に提出されたもの
	明細書 第	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	明細書 第	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	出願時に提出されたもの
	請求の範囲 第	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
	請求の範囲 第	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	請求の範囲 第	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ/図、	出願時に提出されたもの
	図面 第	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	図面 第	ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第	ページ、	出願時に提出されたもの
	明細書の配列表の部分 第	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
	明細書の配列表の部分 第	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ
- 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項
- 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5.  この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 4	有
	請求の範囲		無
進歩性 (I S)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1 - 4	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲	1 - 4	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

## [文献]

1. WO, 94/02573, A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 3. FEB. 1994 (03. 02. 94)  
& JP, 7-509267, A & EP, 578871, A1
2. JP, 6-2000, A (花王株式会社), 11. 1月. 1994 (11. 01. 94), (ファミリーなし)
3. JP, 61-231098, A (花王株式会社), 15. 10月. 1986 (15. 10. 86), (ファミリーなし)
4. JP, 61-231099, A (花王株式会社), 15. 10月. 1986 (15. 10. 86), (ファミリーなし)
5. JP, 63-150392, A (ライオン株式会社), 23. 6月. 1988 (23. 06. 88), (ファミリーなし)
6. JP, 63-154799, A (花王株式会社), 28. 6月. 1988 (28. 06. 88), (ファミリーなし)
7. JP, 6-279797, A (ライオン株式会社), 4. 10月. 1994 (04. 10. 94), (ファミリーなし)

上記文献3～6は国際調査報告で引用された文献であり、文献1, 2, 7は見解書で新たに引用した文献である。

## [説明]

## \*請求の範囲1-4について

請求の範囲1-4は上記文献1-7により進歩性を有しない。

すなわち、高密度洗剤組成物において洗剤粒子の溶解性向上や固着防止などの為に、洗剤粒子の粒度分布を調整することは、文献1～7に記載されているように当業者に周知の技術的事項であり、その調整に分級装置を用いることも例えば、文献1の5頁下から10行～6頁2行や文献6の特許請求の範囲や文献7の2頁右欄3行～5行の記載などからも明らかなように当業者の常套手段である。

さらに、粒子径が大きいと溶解性が小さく、粒子径が小さいほど溶解性は大となるが、 $125\mu\text{m}$ 未満または $150\mu\text{m}$ 未満の「微粉」は固着化や溶解初期において機械力のかからない場合での難溶物形成などの原因となるので、「微粉」は除去することが望ましいことも、文献1の要約、4頁18行～20行及び30頁の比較例、文献2の段落 [002 1]、文献3の3頁右下欄11行～15行、文献4の3頁右下欄13行～18行、文献5の3頁右下欄15行～20行、文献6の4頁左下欄9行～14行、文献7の2頁左欄40行～42行などに記載されているように当業者に周知の技術的事項である。

本願発明では、微粉 ( $125\mu\text{m}$ 未満) の含量が少なく、本願独自の測定器及び定義による「溶解率」の特定値以上になるように洗剤粒子の粒度分布を調整しているが、溶解性の程度をどの程度にするかは、当業者が実施に際し目的に応じて適宜選定するところであり、しかも、本願発明での粒度分布も例えば文献1、2などに示される如き当業者が通常検討する範囲のものであって、格別のものとも認められない。

したがって、請求の範囲1-4は上記文献1-7により進歩性を有しない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 99-032-PCT	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificationofTransmittalofInternational Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP00/00145	International filing date (day/month/year) 14 January 2000 (14.01.00)	Priority date (day/month/year) 18 January 1999 (18.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 17/06, 11/00		
Applicant KAO CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

RECEIVED  
OCT 26 2001  
TC 1700

Date of submission of the demand 08 August 2000 (08.08.00)	Date of completion of this report 01 February 2001 (01.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00145

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

 the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19)

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig. \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00145

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

## DOCUMENTS

1. WO, 94/02573, A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 3 February 1994 (03.02.94) & JP, 7-509267, A & EP, 578871, A1
2. JP, 6-2000, A (KAO CORPORATION), 11 January 1994 (11.01.94) (Family: none)
3. JP, 61-231098, A (KAO CORPORATION), 15 October 1986 (15.10.86) (Family: none)
4. JP, 61-231099, A (KAO CORPORATION), 15 October 1986 (15.10.86) (Family: none)
5. JP, 63-150392, A (LION CORPORATION), 23 June 1988 (23.06.88) (Family: none)
6. JP, 63-154799, A (KAO CORPORATION), 28 June 1988 (28.06.88) (Family: none)
7. JP, 6-279797, A (LION CORPORATION), 4 October 1994 (04.10.94) (Family: none)

The aforesaid documents 3 to 6 are documents cited in the ISR. Documents 1, 2, and 7 are documents newly cited in the written opinion.

## Discussion

## Concerning Claims 1-4

The subject matter of claims 1-4 does not appear to involve an inventive step on account of documents 1-7 above.

That is, adjusting the particle size distribution of detergent particles in order to increase solubility or prevent adherence of detergent particles in a high-density detergent composition is a well-known technical matter to a person skilled in the art, as indicated by documents 1 to 7. Using a classifier in this adjustment too is a technical means commonly used by a person skilled in the art, as is clear from the description at document 1, page 5, 10<sup>th</sup> line from bottom to page 6, line 2, and in the claims of document 6 and in document 7, page 2, right column, lines 3-5.

In addition, solubility is low when particle diameter is large, and solubility increases as particle diameter decreases, but "fine particles" smaller than 125 µm or smaller than 150 µm are the cause of forming difficult-to-dissolve solids when mechanical forces are not applied during adherence or initial dissolving, so the desirability of removing "fine particles" is a well-known technical matter to a person skilled in the art, as indicated by document 1's abstract, page 4, lines 18-20, and page 30's comparative example; document 2's paragraph 0021; document 3's page 3, lower right column, lines 11-15; document 4's page 3, lower right column, lines 13-18; document 5's page 3, lower right column, lines 15-20; document 6's page 4, lower left column, lines 9-14; document 7's page 2, left column, lines 40-42, etc.

In the present application's invention the content of fine particles (smaller than 125 µm) is small, and the particle size distribution of detergent particles is adjusted to a specific value or higher for "solubility" determined using this application's unique measuring device and definition, but the question of how soluble something should be is a matter to be appropriately decided by a person skilled in the art as required, and moreover the particle size distribution in this application's invention is within the ordinary designing ability expected of a person skilled in the art, as indicated by documents 1 and 2 for example, and there appears to be no distinctive effect.

Therefore the subject matter of claims 1-4 does not appear to involve an inventive step on account of documents 1-7 above.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 特許協力条約

PCT

E P

U S

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 99-032-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00145	国際出願日 (日.月.年) 14.01.00	優先日 (日.月.年) 18.01.99
出願人(氏名又は名称) 花王株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

 この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表 出願後に提出した書面による配列表が、出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。3.  発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。4. 発明の名称は  出願人が提出したものと承認する。 次に示すように国際調査機関が作成した。5. 要約は  出願人が提出したものと承認する。 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。  出願人が示したとおりである。 なし 出願人は図を示さなかった。 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C11D 17/06, 11/00	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO00/42162</b> (43) 国際公開日 2000年7月20日(20.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00145		(74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka, (JP)
(22) 国際出願日 2000年1月14日(14.01.00)		
(30) 優先権データ 特願平11/9946 特願平11/170144	JP	(81) 指定国 CN, ID, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山口 修(YAMAGUCHI, Shu)[JP/JP] 新田秀一(NITTA, Hideichi)[JP/JP] 岡田京子(OKADA, Kyoko)[JP/JP] 水澤公宏(MIZUSAWA, Kimihiro)[JP/JP] 小塙 淳(KOZUKA, Jun)[JP/JP] 野口俊治(NOGUCHI, Toshiharu)[JP/JP] 山下博之(YAMASHITA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)		

(54) Title: HIGH-DENSITY DETERGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称 高密度洗剤組成物

(57) Abstract

A high-density detergent composition which has excellent detergency even when used in a washing machine operated at a low power, and which is excellent not only in particle solubility and dispersibility but in solubility in laundering by hand. The composition contains 10 to 60 wt.% surfactant composition comprising an anionic surfactant and a nonionic surfactant in a ratio of 4/10 to 10/0 by weight and has a bulk density of 600 to 1,200 g/L. It satisfies the relationship  $S(Wi.Vi)=95$  (%), wherein  $Wi$  is the weight frequency of each of the groups of particles obtained by classifying the detergent particles with a classifier comprising sieves respectively having opening sizes of 2,000, 1,410, 1,000, 710, 500, 355, 250, 180, and 125  $\mu\text{m}$  and receiver pans and  $Vi$  is the solubility of each group of particles as determined under the following measurement conditions. The weight frequency of the group of particles smaller than 125  $\mu\text{m}$  is 0.1 or lower. [Measurement conditions: 1.00±0.010 g of a sample is added to 1.00±0.03 L of water having a temperature of 5±0.5°C and a hardness of 4° DH. The mixture is stirred in a 1-L beaker for 120 seconds at a rotational speed of 800 rpm. The residual particles are taken out by filtration with a standard sieve provided for in JIS Z 8801.]

(57)要約

本発明の目的は、洗濯機の仕事量が低い場合においても洗浄力に優れ、粒子溶解性及び分散性に優れ、且つ、手洗い溶解性にも優れた高密度洗剤組成物を提供することにある。本発明は、陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が4:10以上10:0以下である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、目開きが2000、1410、1000、710、500、355、250、180、125μmの篩と受け皿とからなる分級装置を用いて洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度Wiと、下記測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率Viとの積の総和が式： $\Sigma (W_i \cdot V_i) \geq 95$ （%）を満たし、かつ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下である高密度洗剤組成物〔測定条件：5°C±0.5°Cの硬度4°DHの水1.00±0.03Lに試料1.000g±0.010gを投入し、1Lビーカー内で120秒間、回転数800rpmで攪拌後、JIS Z 8801規定の標準篩にて溶残物を濾過する〕に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FJ	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルク	SZ	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TG	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TJ	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドバ	TM	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TR	トルコ
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TT	トリニダッド・トバゴ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TZ	タンザニア
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	YU	ユーゴスラヴィア
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジエール	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー		
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

### 高密度洗剤組成物

#### 技術分野

本発明は、高密度洗剤組成物及びその製法に関する。

#### 背景技術

粉末洗剤組成物の高密度化は、輸送効率の向上や使用者の簡便性に大きな利点をもたらした反面、洗剤粒子の圧密化により溶解性に対する懸念が高まった。

一方で、1990年代中盤から洗濯機は、使用者要求により、大容量化や節水傾向にあり、また短時間洗濯モードや衣類いたみ軽減を訴求した弱攪拌モードが設定されているが、いずれも洗濯機の仕事量（機械力×時間の意）を低下させる方向である。その結果、洗剤粒子の溶解性が大幅に低下し、洗浄力が劣化したり、溶残物が衣類に残留するということが重大な課題となる。

一方、特表平7-509267号公報には、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子10重量%未満及び $1700\text{ }\mu\text{m}$ より大きい粒子10重量%未満を有するベース粉末に、クエン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の充填剤粒子を有する洗剤組成物が開示されているが、洗濯機の仕事量が低い場合における洗剤組成物の溶解性や分散性に関する課題を十分に解決するものではなかった。

本発明の目的は、洗濯機の仕事量が低い場合においても洗浄力に優れ、粒子溶解性及び分散性に優れ、且つ、手洗い溶解性にも優れた高密度洗剤組成物を提供することにある。本発明のかかる目的及び他の目的は、以下の記載から明らかになるであろう。

#### 発明の開示

即ち、本発明は、

(1) 陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が4：10以上10：0以下である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μm及び125μmの篩と受け皿とからなる分級装置（以下、分級装置という）を用いて洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度W<sub>i</sub>と、以下に示す測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率V<sub>i</sub>との積の総和が下記式（A）を満たし、かつ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下である高密度洗剤組成物（以下、洗剤組成物Iという）及びその製法：

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 95 \% \quad (A)$$

測定条件（以下、溶解測定条件という）：5°C±0.5°Cの硬度4°DHの水1.00L±0.03Lに試料1.000g±0.010gを投入し、1Lビーカー（内径105mm）内で円柱状攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて120秒間、回転数800rpmにて攪拌した後、JIS Z 8801規定の標準篩（目開き300μm）にて溶残物を濾過する。分級粒子群の溶解率V<sub>i</sub>は、下記式（a）により算出する。ここでiは、各分級粒子群を意味している。

$$V_i = (1 - T_i / S_i) \times 100 \% \quad (a)$$

（ここで、S<sub>i</sub>は各分級粒子群の投入重量(g)、T<sub>i</sub>は濾過後の篩上に残存する各分級粒子群の溶残物の乾燥重量(g)を示す。）、並びに

(2) 陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が0：10以上4：10未満である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、上記の分級装置を用いて洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度W<sub>i</sub>と、上記の測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率V<sub>i</sub>との積の総和が下記式（B）を満たし、かつ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下である高密度洗剤組成

物（以下、洗剤組成物IIという）及びその製法に関するものである。

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 97 \% \quad (B)$$

ここで、重量頻度とは、分級装置を用いて洗剤粒子を分級して得られた、各篩又は受け皿の分級粒子群の重量を洗剤組成物の全重量で除した値である。

#### 図面の簡単な説明

第1図の（1）及び（2）は、本発明の製法における分級操作の工程を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### [1] 組成

本発明の洗剤組成物中の界面活性剤組成物の含有量は、洗浄力及び洗剤組成物が所望の粉末物性を得る等の点より、洗剤組成物の10～60重量%、好ましくは20～50重量%、更に好ましくは27～45重量%である。界面活性剤組成物は、陰イオン界面活性剤及び／又は非イオン界面活性剤を含有し、必要に応じて陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤を含有しても良い。

陰イオン界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はエステル、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、脂肪酸塩等が挙げられる。陰イオン界面活性剤の含有量は、洗浄力の点で、好ましくは洗剤組成物の1～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。

陰イオン界面活性剤の対イオンとしてアルカリ金属イオンが洗浄力向上の点で好適である。特に、溶解速度向上の観点から、カリウムイオンが好ましく、全対イオン中カリウムイオンは5重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、40重量%以上が特に好ましい。

カリウム塩の形態の陰イオン界面活性剤の調製は、対応する陰イオン界面活性剤の酸前駆体を苛性カリ、炭酸カリ等のアルカリ剤を用いて中和する方法や、カリウム塩以外の陰イオン界面活性剤の塩と炭酸カリウム等を洗剤粒子中に共存させることで、陽イオン交換する方法等がある。

非イオン界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミンオキサイド等が挙げられる。洗浄力の点で、炭素数10～18、好ましくは12～14のアルコールのエチレンオキシドの付加物、もしくはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合付加物であって、アルキレンオキシド平均付加モル数5～30、好ましくは6～15のポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

また、洗浄力及び溶解性の点で、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。該化合物は炭素数10～18、好ましくは12～14のアルコールのエチレンオキシド付加物に、プロピレンオキシド、更にエチレンオキシドを反応させることにより得ることができる。更に、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの内、アルキレンオキシド分布の狭いものが好ましい。該化合物は、特開平7-227540号公報等記載のマグネシウム系触媒を用いることにより得ることができる。

非イオン界面活性剤の含有量は、洗浄力の点から洗剤組成物の1～50重量%が好ましく、5～30重量%がより好ましい。

陽イオン界面活性剤として、アルキルトリメチルアンモニウム塩等が、両性界面活性剤として、カルボベタイン型、スルホベタイン型活性剤等が挙げられる。

本発明の洗剤組成物には、洗濯液中のイオン強度を高める観点から炭酸塩、炭酸水素塩、珪酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、又はリン酸塩等の水溶性の無機塩類を配合できる。ここで、洗浄力と冷水中での長時間静置条件における低温分散性の点より、炭酸塩は、無水物換算で好ましくは洗剤組成物の25重量%以下、より好ましくは5～20重量%、特に好ましくは7～15重量%含有され、炭酸塩及び硫酸塩の総和は、無水物換算で好ましくは洗剤組成物の5～35重量%、より好ましくは10～30重量%、特に好ましくは12～25重量%含有される。

本発明の洗剤組成物には結晶性シリケートを配合できる。金属イオン封鎖能や耐吸湿性の点から、 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ モル比（Mはアルカリ金属原子）は0.5以上が好ましく、アルカリ能の点から2.6以下が好ましく、1.5～2.2が特に好適である。高速溶解性や粉末物性の点から、結晶性シリケートは平均粒径1～40μm程度のものの配合が好ましく、その含有量は、保存による粉末物性及び洗浄力の点から洗剤組成物の0.5～40重量%が好ましく、さらに好ましくは1～25重量%である。特に、炭酸ナトリウムとの併用が好ましい。

また、本発明の洗剤組成物には、金属イオン封鎖能の点でクエン酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、グルタミン酸ジ酢酸塩、アスパラギンジ酢酸塩、セリンジ酢酸塩、エチレンジアミンジコハク酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等の有機酸塩が配合できる。また、金属イオン封鎖能や固体粒子汚れの分散能等の点で、カルボン酸基及び／又はスルホン酸基を有するカチオン交換型ポリマーの配合が好適であり、特に、分子量が1千～8万のアクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩、ポリアクリル酸塩や特開昭54-52196号公報に記載の分子量が8百～百万、好ましくは5千～20万のポリグリオキシル酸等のポリアセタールカルボン酸塩が望ましい。

該カチオン交換型ポリマー及び／又は有機酸塩は、洗浄力の点から好ましくは洗剤組成物の0.5～12重量%、より好ましくは1～10重量%、更に好ましくは1～7重量%、特に好ましくは2～5重量%含有される。

また、A型、X型、P型ゼオライト等の結晶性アルミニノ珪酸塩を配合できる。平均一次粒子径は0.1～10μmが好ましい。また、非イオン界面活性剤等の液状成分のしみ出し防止を目的に、JIS K 5101法による吸油能が80mL/100g以上の非晶質アルミニノケイ酸塩を配合できる。該非晶質アルミニノケイ酸塩として、例えば、特開昭62-191417号公報、特開昭62-191419号公報等が参照できる。非晶質アルミニノ珪酸塩の含有量は、洗剤組成物の0.1～20重量%が好ましい。

本発明の洗剤組成物は、クエン酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等の有機酸塩、カルボキシルメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン及びポリビニルアルコール等の分散剤又は色移り防止剤、過炭酸塩等の漂白剤、特開平6-316700号公報記載の化合物及びテトラアセチルエチレンジアミン等の漂白活性化剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、リバーゼ等の酵素、ビフェニル型、スチルベン型蛍光染料、消泡剤、酸化防止剤、青味付剤、香料等を配合できる。尚、酵素、漂白活性化剤、消泡剤等別途粒状化された粒子群は、アフターブレンドしても良い。

また、好ましい一態様として、本発明の洗剤組成物は、炭酸ナトリウムを1～15重量%、炭酸ナトリウムとアルカリ金属珪酸塩(SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O = 0.5～2.6Mはアルカリ金属原子)の総和が16～40重量%を配合することができる。

衣料用洗剤による皮脂汚れの洗浄は極めて重要であり、アルカリ剤を高配合することが好ましく、安価な炭酸ナトリウムが広く用いられる。特に、炭酸ナトリウムを上記配合量にすると冷水中での長時間静置条件において、洗剤粒子間で水和物の結晶を形成することなく、分散性をより良好に保つことができる。従って、炭酸ナトリウムは、無水物換算で洗剤組成物の15重量%以下、好ましくは1～15重量%、より好ましくは5～15重量%、さらに好ましくは7～15重量%、特に好ましくは7～13重量%、最も好ましくは7～11重量%含有される

ことが望ましい。

また、良好な洗浄力を得るために、洗剤粒子間で水和物結晶を形成することなく低温分散性を良好に保つアルカリ金属珪酸塩を炭酸ナトリウムと併用し、これらの総和が好ましくは16重量%以上、より好ましくは19重量%以上、特に好ましくは22重量%以上含有され、その他配合成分との組成比率より好ましくは40重量%以下、より好ましくは35重量%以下、特に好ましくは30重量%以下含有される。

ここで、アルカリ金属珪酸塩としては、結晶質、非晶質のいずれのものも用いることが出来るが、カチオン交換能をも有することから結晶質のものを含むことが好ましい。

アルカリ金属珪酸塩において、 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ （但しMはアルカリ金属を表す。）は、アルカリ能の観点から好ましくは2.6以下、より好ましくは2.4以下、特に好ましくは2.2以下であり、また、保存安定性の観点から好ましくは0.5以上、より好ましくは1.0以上、さらに好ましくは1.5以上、特に好ましくは1.7以上である。

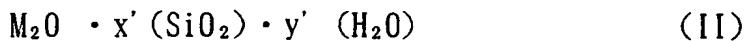
ここで非晶質アルカリ金属珪酸塩としては、例えば、JIS 1号、2号珪酸ナトリウムや水ガラス乾燥物の顆粒であるBritesil C20、Britesil H20、Britesil C24、Britesil H24（いずれも登録商標、The PQ Corporation製）等を用いても良い。また、炭酸ナトリウムと非晶質アルカリ金属塩の複合体であるNABION 15（登録商標、RHONE-BOULENC製）を用いても良い。

アルカリ金属珪酸塩は、結晶化することで優れたアルカリ能と4A型ゼオライトに匹敵するカチオン交換能を有し、また、低温分散性の観点からも大変好ましい基剤になる。そこで、下記式(I)：



(式中、Mは周期律表のIa族元素（好ましくはK及び/又はNa）を表し、Meは

周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素又はVIII族元素から選ばれる1種以上（好ましくはMg、Ca）を示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.001 \sim 1.0$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。）及び／又は式(II)：



（式中、Mはアルカリ金属元素（好ましくはK及び／又はNa）を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ （好ましくは実質的に0）である。）で表される1種以上の結晶性アルカリ金属珪酸塩を、洗剤組成物中に好ましくは0.5～40重量%、より好ましくは1～25重量%、より好ましくは3～20重量%、特に好ましくは5～15重量%配合される。ここで、結晶質のものは、アルカリ金属珪酸塩中に20重量%以上、より好ましくは30%重量以上、特に好ましくは40重量%以上を含有することが好ましい。

この結晶性アルカリ金属珪酸塩は、例えばクラリアントジャパン社より商品名「Na-SKS-6」（ $\delta - Na_2O \cdot 2SiO_2$ ）として入手でき、粉末状及び／又は顆粒状のものを用いても良い。

これらの基剤の製造工程での添加方法として、炭酸ナトリウムは水性スラリーに配合し、噴霧乾燥することで粉末化する方法や、平均粒径1～40μm程度に調整したものを造粒工程や表面改質工程等に添加する方法や、デンス灰やライト灰等をアフターブレンドする方法等がある。非晶質アルカリ金属珪酸塩は、水性スラリーに配合し、噴霧乾燥する方法や、顆粒化されたものをアフターブレンドする方法等が挙げられる。結晶性アルカリ金属珪酸塩は、平均粒径1～40μm程度、好ましくは1～30μm程度、より好ましくは1～20μm程度、さらに好ましくは1～10μm程度に調整したものを造粒工程や表面改質工程等に添加する方法がある。この時、結晶質及び／又は非晶質のアルミノ珪酸塩等の基剤を混合して用いることが、保存安定性等の点から好ましい。また、特開平3-16442号公報記載のローラーコンパクター等を用いた方法で調製した顆粒をアフ

タープレンドする方法等が挙げられる。

また、別の好ましい一態様として、本発明の洗剤組成物は、硫酸基及び／又は、スルホン酸塩を有する陰イオン界面活性剤を、洗剤組成物に対して5重量%以上配合することができる。該陰イオン界面活性剤を用いることにより、洗剤を冷水中で長時間静置した条件において、洗剤粒子間での分散性をより良好に保つことができる。含有量は、好ましくは5重量%以上、より好ましくは7重量%以上、特に好ましくは10重量%以上である。好ましいものは、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はそのエステル、特に好ましいのはアルキルベンゼンスルホン酸塩である。

### [2] 嵩密度

J I S K 3 3 6 2によって測定される洗剤組成物の嵩密度は600～1200g/Lであり、輸送効率の向上や使用者の簡便性の点から、600g/L以上、好ましくは650g/L以上、より好ましくは700g/L以上であり、また粒子間の空隙の確保及び粒子間接触点数の増加抑制による分散性の向上等の点から、1200g/L以下である。

### [3] 粒度

本発明の洗剤組成物は、洗剤粒子1粒当たりの溶解性と、分散性（洗剤粒子間の凝集防止）に優れるものである。ここで、分散性とは、低機械力・冷水等条件下、液晶形成能のある界面活性剤及び炭酸塩や硫酸塩等の水和結晶を形成する無機塩の一部が溶解を開始した後に、残部が溶解するよりも早く、洗剤粒子間で高粘性の液晶を形成したり、又は水和物に再結晶化する現象である。そこで、本発明の洗剤組成物の粒度は、分散性の点から、洗剤組成物I又はIIにおいては、125μm未満の分級粒子群の重量頻度がそれぞれ0.1又は0.08以下である。

分散性及び流動性向上の点から、洗剤組成物中の微粒の含有量が少ないことが好ましい。粒子径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度は、洗剤組成物Iにおいては、 $125\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下、好ましくは0.08以下、より好ましくは0.06以下、特に好ましくは0.05以下であり、洗剤組成物IIにおいては、 $125\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下、好ましくは0.06以下、より好ましくは0.04以下である。また、粒子径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $180\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度は、洗剤組成物I、II共、好ましくは0.2以下、より好ましくは0.1以下、特に好ましくは0.05以下である。ここで、微粒に関して、各重量頻度が【粒子径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群】 $\leq$ 【粒子径 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $180\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群】の関係が好ましい。

また、粒子1個当たりの高速溶解性の点から、洗剤組成物I、IIとも粗粒の含有量が少ないことが好ましい。即ち、粒子径 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以上の分級粒子群の重量頻度は、0.03以下が好ましく、より好ましくは0.01以下、特に好ましくは実質的に含まない。粒子径 $710\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度は、0.1以下が好ましく、より好ましくは0.05以下、特に好ましくは0.03以下である。粒子径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $710\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度は、0.1以下、好ましくは0.05以下である。より好ましくは0.03以下である。ここで、粗粒に関して、各重量頻度が【粒子径 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以上の分級粒子群】 $\leq$ 【粒子径 $710\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群】 $\leq$ 【粒子径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $710\text{ }\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群】の関係が好ましい。

本発明の洗剤組成物の平均粒径は、 $150\sim500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $200\sim400\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $250\sim350\text{ }\mu\text{m}$ である。ここで平均粒径( $D_p$ )は、重量50%径であり、上記の分級装置を用いて測定できる。即ち、分級操作後、微粒から粗粒に向けて、順番に重量頻度を積算し、積算の重量頻度が50%以上となる最初の篩の目開きを $a\text{ }\mu\text{m}$ とし、また $a\text{ }\mu\text{m}$ より

も一段大きい篩の目開きを  $b \mu\text{m}$  とした時、受け皿から  $a \mu\text{m}$  の篩までの重量頻度の積算を  $c\%$ 、また  $a \mu\text{m}$  の篩上の重量頻度を  $d\%$  とした場合、下記式 (b) に従って求めることができる。

$$D_p = 10^A \quad (b)$$

$$\text{ただし、} A = [50 - (c - d / (\log b - \log a)) \times \log b] \\ / (d / (\log b - \log a))$$

#### [4] 分級粒子群の溶解性

各分級粒子群の溶解性の測定においては、まず例えば研精工業社製電子天秤 ER-180A型を用いて精秤した試料をその粒子間で凝集を起こさないように均一に投入して攪拌した後、JIS Z 8801規定の標準篩（目開き  $300 \mu\text{m}$ ）にて濾過する（篩は、 $35 \text{ cm}^2$  以上の篩面積でかつ重量が  $10 \text{ g}$  以内のものを用い、予め重量を測定しておく。）。続いて、篩上に残存する各分級粒子群の溶残物を篩ごと  $105^\circ\text{C}$  の電気乾燥器内で 1 時間乾燥操作を行い、活性を高めたシリカゲルを入れたデシケーター ( $25^\circ\text{C}$ ) 内で 30 分間放冷後に、重量を測定する。この重量から篩の重量を減ずることで各分級粒子群の溶残物の乾燥重量を導くことができる。

具体的な測定条件は、前述の溶解測定条件の通りである。ここで、篩目開き  $300 \mu\text{m}$  は、洗濯機に装着されたくず取りネットの目開きに略相当しており、本発明の高密度洗剤組成物は、水温  $5^\circ\text{C}$  においても極短時間内にくず取りネットを通過できることを意味する。これは、近年の洗濯機の短時間洗濯モードにも十分対応しうる洗剤組成物であることを意味する。

#### [5] 洗剤組成物の溶解性

本発明の洗剤組成物の溶解性は、各分級粒子群の重量頻度  $W_i$  と各分級粒子群の溶解率  $V_i$  との積の総和（即ち、 $\Sigma (W_i \cdot V_i)$ ）で表現される。洗剤組成

物Ⅰの溶解性は95%以上であり、96%以上が好ましく、97%以上がより好ましく、98%以上がさらに好ましく、99%以上が特に好ましく、洗剤組成物Ⅱの溶解性は97%以上であり、98%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。

本発明の洗剤組成物は、冷水条件においても、従来のものとは一線を画する極めて高い溶解性を有するので、洗浄成分をより速く洗濯浴中に溶出して洗浄力を向上させる効果のみならず、超低機械力条件の洗濯においても溶け残りの発生確率が極めて低い。

#### [ 6 ] 洗剤組成物の手洗い溶解性

本発明の洗剤組成物は、従来の洗剤組成物に比較して、格段に優れた手洗い溶解性をも示す。手洗い溶解性とは、汚染衣類を手洗いする際に、事前に洗面器の様な容器に洗剤組成物を予め溶解する時の溶解性の尺度であり、溶解時間で示される。手洗いは、手洗いを主洗濯方法としている使用者はもちろんのこと、洗濯機を主洗濯方法としている使用者にとっても、汚染衣類の予備洗い等で広く行われている洗濯習慣であるため、手洗い溶解性は、より優れた利便性を反映する尺度として重要である。

具体的な測定方法は、最大開口直径31cm、底面部24cm、高さ13cmのポリプロピレン製洗面器（例えばYAZAKI社製KW-30型洗い桶、内容積8.2L）に、25°C水道水5.0Lを入れる。次いで、テストする洗剤組成物15gを一個所に固まらないように均一にすばやく（3秒以内を目安とする）水面の全面に散布投入する。その時点から、パネラーが片手（利き腕）で、5本の指を広げ、指先（指の腹側）で洗面器底部に存在する洗剤粒子を感知しながら（指先で洗面器底部を軽く撫でる要領で）、攪拌を開始する。ここで攪拌は右回転・左回転を5回転周期に交互に繰り返す方法で行い、洗面器壁面から試料溶液がこぼれない様に攪拌を行う（攪拌は1回転約1.0秒、反転の際には約1.0

秒の静止を目安とする）。この様にして、洗剤粒子を感知しなくなるまで攪拌を継続し、その時間を計測する。パネラーは、テストサンプルについて続けて行った3回の測定時間が±5%以内になるまでテストを繰り返し、その3回の平均時間を該パネラーの手洗い溶解時間とする。

パネラーは10名以上で行い、上位2割、下位2割のパネラーを除いた中間位6割にパネラーの手洗い溶解時間の平均値をもって、テストした洗剤組成物の手洗い溶解時間とする。

本発明の洗剤組成物Iの手洗い溶解性は、100秒以下が好ましく、更に好ましくは80秒以下、更に好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下、更に好ましくは40秒以下、特に好ましくは30秒以下である。本発明の洗剤組成物IIの手洗い溶解性は、洗剤組成物Iと同じく、100秒以下が好ましく、更に好ましくは80秒以下、更に好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下、更に好ましくは40秒以下、特に好ましくは30秒以下である。

#### [7] 流動性

本発明の洗剤組成物を洗濯機に投入する際、組成物が局所に集中した場合の、水に接した時の分散性低下を低減させる為に、流動性に優れる（均一に振りまきやすい）ことが好ましい。流動時間（JIS K 3362により規定の嵩密度測定用のホッパーから、100mLの粉末が流出するのに要する時間）として10秒以下が好ましく、8秒以下がより好ましく、更に好ましくは6.5秒以下である。

#### [8] 製法

本発明の洗剤組成物は、界面活性剤組成物を10～60重量%含有する未分級の洗剤粒子群（以下、ベース洗剤粒子群ともいう。ここで、ベース洗剤粒子群には、分級操作・粒度調整操作を複数回施して得られた分級粒子群も含む。）に分

級操作・粒度調整操作等を施すことにより製造できる。

#### （工程 1－1）洗剤組成物 I のベース洗剤粒子群の製造工程

洗剤組成物 I で用いられるベース洗剤粒子群の製法の一形態としては、界面活性剤やビルダーから噴霧乾燥粒子を得て、これを高嵩密度化する方法等を用いることができる。この方法としては、例えば噴霧乾燥粒子群を縦型又は横形ミキサーにより攪拌造粒して高嵩密度化する方法等が挙げられる。その例として、特開昭 61－69897 号公報記載の噴霧乾燥粒子を攪拌造粒する方法や、特開昭 62－169900 号公報記載の乾燥粒子を成型化した後に解碎造粒する方法や、特開昭 62－236897 号公報記載の洗剤原料を捏和、混合して得られた固形洗剤を解碎する方法や、省エネルギーの観点から、噴霧乾燥塔を用いない方法として、特開平 3－33199 号公報記載の高速ミキサー中で、陰イオン界面活性剤の酸前駆体を粒状固体アルカリ剤で乾式中和後、液体バインダーの添加により粒状化する方法等を用いることができる。

#### （工程 1－2）洗剤組成物 II のベース洗剤粒子群の製造工程

洗剤組成物 II で用いられるベース洗剤粒子群の製法の一形態としては、特開平 10－176200 号公報に記載の、非イオン界面活性剤及びラメラ配向可能な陰イオン界面活性剤の酸前駆体にアルカリ剤の混合物を中和可能な温度以上で攪拌造粒機で転動させながら造粒する方法等を用いることができる。

#### （工程 2）粒度調整工程

ベース洗剤粒子群を粒度調整して、本発明の洗剤組成物を得ることができる。

洗剤組成物 I は、ベース洗剤粒子群に少なくとも 1 段の分級操作を行った後、ベース洗剤粒子群の投入量に対して、篩上の分級粒子群、及び篩下の分級粒子群

の各重量頻度を測定し、前記式（A）を満たし、かつ $125\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下となるように各分級粒子群をブレンドして得ることができる。同様に、洗剤組成物IIは、前記式（B）を満たし、かつ $125\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下となるように各分級粒子群をブレンドして得ることができる。

また、分級操作は、図1（1）記載の1段操作でもよく、必要に応じて図1（2）記載の2段以上の操作でも良い。例えば、粒子1個当たりの高速溶解性の点から、1段目の分級操作で粗粒を分別し、低温分散性の点から、2段目の分級操作で、微粒例えば $125\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群を分別し、該微粒の一部又は全部に対して造粒操作を施し、再度ベース洗剤粒子群に供して、所望の洗剤組成物を得ることができる。分級方法として、円形/矩形の振動篩、これに超音波振動子を取り付けた超音波振動篩、風力分級機/遠心力分級機等を用いる方法等が挙げられる。また、ブレンド方法としては、V型混合機等のバッチ式又は連続式のブレンド方法等を用いることができる。

尚、（工程2）の分級・粒度調整工程における各分級操作後の重量頻度測定は、必須ではなく、必要に応じて省略することができる。例えば、実際の製造工程における図1（1）記載の1段分級操作において、微粒、例えば、 $125\mu\text{m}$ 未満の分級粒子群を分別除去した後の篩上の分級粒子群が、洗剤組成物Iについては前記式（A）を満たし、且つ $125\mu\text{m}$ 未満の重量頻度が0.1以下となる場合、また、洗剤組成物IIについては前記式（B）を満たし、且つ $125\mu\text{m}$ 未満の重量頻度が0.08以下となる場合には、分級操作後の重量頻度測定は省略し、篩上の分級粒子群をそのまま製品とすることができます。同様に、粗粒、例えば、 $500\mu\text{m}$ 以上の分級粒子群を分別除去した後の篩下の分級粒子群が、洗剤組成物Iについては前記式（A）を満たし、且つ $125\mu\text{m}$ 未満の重量頻度が0.1以下となる場合、また、洗剤組成物IIについては前記式（B）を満たし、且つ $125\mu\text{m}$ 未満の重量頻度が0.08以下となる場合には、分級操作後の重量頻

度測定は省略し、篩下の分級粒子群をそのまま製品とすることができる。尚、このような操作を多段に組合わせることも可能である。

また、ベース洗剤粒子群のうち粒度調整に用いなかった余剰のベース洗剤粒子群を造粒及び／又は解碎等した後、再度ベース洗剤粒子群として用いることで、高収率で洗剤組成物を得ることができる。即ち  $1\text{ }2\text{ }5\text{ }\mu\text{m}$  未満の微粒のように、1 個粒子当りの溶解性は良好であるが、粒子間接点数の増加により洗剤組成物の分散性の低下が懸念される粒子群は、造粒操作等の粒径増大処理を施した後、ベース洗剤粒子群として再利用できる。本発明の洗剤組成物は、特に  $1\text{ }2\text{ }5\text{ }\mu\text{m}$  未満の分級粒子群の重量頻度の低減が重要であり、本操作により経済的な製造となる。一方、1 個粒子当りの溶解性が劣る余剰の粗粒は解碎操作等の小粒径化手段を施した後、ベース洗剤粒子群として再利用できる。

即ち、上記の工程 1-1 又は 1-2 及び 2 で用いなかった分級粒子群は、洗剤組成物 I では、溶解率  $V_i$  を目安に、例えば、 $V_i$  が 95% 以上の微粒は造粒操作を施し、 $V_i$  が 95% 未満の粗粒は解碎操作等を施すことにより、ベース洗剤粒子群としての再利用が好ましい。同様に、洗剤組成物 II では、 $V_i$  が 97% 以上の微粒は造粒操作を施し、 $V_i$  が 97% 未満の粗粒は解碎操作等を施すことにより、ベース洗剤粒子群としての再利用が好ましい。以下に、微粒造粒操作及び粗粒解碎操作を例示する。

#### (微粒造粒操作)

余剰の微粒は、微粒のまま工程 1-1 又は 1-2 のベース洗剤粒子群の製造過程に添加することにより回収しても良い。また、別の回収方法として、例えば、縦型／横型攪拌造粒機中で圧密造粒する方法、押出し造粒機等を用いる押出し成形法、ブリケッティング等の圧縮成形法等により回収しても良い。また、成形時にはバインダーを添加することもできる。

## (粗粒解碎工程)

余剰の粗粒は、例えば解碎により、小粒径化によってベース洗剤粒子群として再利用ができる。粗粒の解碎機として、ハンマクラッシャー等の衝撃破碎機、アトマイザー、ピンミル等の衝撃粉碎機、フラッシュミル等のせん断粗碎機等が挙げられる。これらは、1段操作でも良く同種又は異種粉碎機の多段操作でも良い。尚、機内付着抑制剤又は粉碎面改質処理剤として微粉末の添加が好ましい。微粉末は、アルミニウム酸塩、二酸化珪素、ベントナイト、タルク、クレイ無定型シリカ誘導体等の無機粉体が好ましく、特に結晶質又は非晶質のアルミニウム酸塩が好ましい。また、ソーダ灰、芒硝等の無機塩類の微粉末も用いられる。

また、解碎処理を施した粒子群の流動性向上の為表面改質剤の定着、平滑化を目的として、表面改質工程を設けることもできる。例えば回転円筒機、攪拌機内に組成物を回分的又は連続的に供給し、転動又は攪拌処理する。

上記微粒造粒操作と粗粒解碎操作との組み合わせにより、工程2での余剰の分級粒子群から高収率に経済的に洗剤組成物を得ることができる。また、酵素、色素、香料等を、分級・粒度調整工程後に配合できる。

評価1 [洗剤の溶解性] 松下電器産業製洗濯機「愛妻号NA-F70VP1」の洗濯槽側面部に、洗濯ネット（型番：AXW22A-5RU0、目開き：300×640μm）を装着した。次いで、衣料3kg（木綿肌着50重量%、ポリエステル／綿混Yシャツ50重量%）を投入後、実施例の洗剤組成物44.0gを均一に散布投入し、5°Cの水道水を注水し、『標準コース・洗い3分、高水位（66L）』の設定で洗濯を行った。終了後（すすぎ工程は含まず）、洗濯ネットに残留する洗剤量を下記評価基準で目視判定した。5°Cの水温は、粒子の溶解性に不利な条件であり、評価結果のA、B、Cは、粒子溶解性に優れることを示す。

## 〔評価基準〕

- A : 洗剤粒子の残留がほぼゼロである（残留した洗剤粒子の目安 0 ~ 5 粒）。
- B : 洗剤粒子の残留がない（残留した洗剤粒子の目安 6 ~ 15 粒）。
- C : 洗剤粒子の残留が殆どない（残留した洗剤粒子の目安 16 ~ 30 粒）。
- D : 洗剤粒子が少量残留している（残留した洗剤粒子の目安 30 ~ 100 粒）。

- E : 洗剤粒子が多量に残留している（残留した洗剤粒子の目安 101 粒以上、ペーストの残留物も散見される）。

評価 2 [洗剤の分散性] 松下電器産業製洗濯機「愛妻号 NA-F42Y1」のパルセータの 6 分割された扇状の窓みの 1 つの外周の近くに実施例の洗剤組成物 25.0 g を集合状態で置き、これを崩さずに衣料 1.5 kg (評価 1 と同じ) を洗濯槽に投入し、洗剤に直接水が当らないように 10 L/m in の流量で 5 °C の水道水 22 L を注水し、注水終了後に静置した。注水開始から 3 分間後、弱水流 (手洗いモード) で攪拌を開始し、3 分間攪拌した後に排水し、衣料及び洗濯槽に残留する洗剤の状態を下記の評価基準によって目視判定した。尚、本評価の攪拌力は標準よりも極めて弱く、評価基準の I、II は分散性に優れることを示す。また、下記記載の「凝集物」とは、洗剤粒子が凝集した直径 3 mm 以上の塊をいう。

[評価基準]

- I : 凝集物がない。
- II : 凝集物が殆どない（直径 3 mm 程度の塊が 1 ~ 5 個認められる）。
- III : 凝集物が少量残留している（直径 6 mm 程度の塊が認められ、直径 3 ~ 10 mm の塊が 10 個以下認められる）。
- IV : 凝集物が多量に残留している（直径 6 mm を越える塊が多数認められる）。

評価 3 [洗剤の洗浄性] 下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、特開平7-270395号公報に準じてグラビアロールコーティング機を用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 58cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>、塗布速度1.0m/min、乾燥温度 100°C、乾燥時間 1 分で行った。布は木綿金巾2003布（谷頭商店製）を使用した。

#### (人工汚染液の組成)

ラウリン酸0.44重量%（以下%）、ミリスチン酸3.09%、ペンタデカン酸2.31%、パルミチン酸6.18%、ヘプタデカン酸0.44%、ステアリン酸1.57%、オレイン酸7.75%、トリオレイン酸13.06%、パルミチン酸n-ヘキサデシル2.18%、スクアレン6.53%、卵白レシチン液晶物1.94%、鹿沼赤土8.11%、カーボンブラック0.01%、水道水はバランス量。

#### (洗浄条件及び評価方法)

松下電器産業製洗濯機「愛妻号 NA-F70AP」へ衣料（肌着とYシャツ各半分の割合）2.2kgと上記で作成した10cm×10cmの人工汚染布10枚を35cm×30cmの木綿台布3枚に縫い付けて均一に入れ、洗剤組成物22gを集合状態で衣類上に置き、洗剤に直接水が当たらないように注水し、標準コースで洗浄を行った。洗浄条件は次の通りである。

洗浄コース：標準コース、洗浄剤濃度 0.067%、水の硬度：2.7°DH、水温 5°C、浴比15L/kg。

洗浄力は汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の550nmにおける反射率を自記色彩計（島津製作所製）にて測定し、次式によって洗浄率（%）を求め、10枚の測定平均値を洗浄力として示した。

$$\text{洗浄率（%）} = (\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}) / (\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}) \times 100$$

前の反射率) × 100

評価 4 [手洗い溶解性] 前述の測定法に従って、手洗い溶解性を測定した。尚、洗面器には、YAZAKI 社製 KW-30 型洗い桶を用い、パネラーは 10 名で実施した。

製造例 1 (以下、重量部は「部」と表わす。)

直鎖アルキル(炭素数10~13)ベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.5 部、アルキル(炭素数12~16)硫酸ナトリウム 3 部、ポリオキシエチレン(EO平均付加モル数 8)アルキル(炭素数12~14)エーテル(以下「非イオン界面活性剤」という) 2 部、石鹼(炭素数14~20) 3 部、4A型ゼオライト 1.0 部、1号珪酸ナトリウム 9 部、炭酸ナトリウム 1.0 部、炭酸カリウム 2 部、芒硝 1.5 部、亜硫酸ナトリウム 0.5 部、ポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量 1万) 1 部、アクリル酸/マレイン酸コポリマー(Sokalan CP5) 3 部、ポリエチレングリコール 1 (平均分子量 8500) 5 部、蛍光染料(チノパール CBS-X 0.1 部、ホワイテックス SA 0.1 部)を水と混合して固体分 5.0 重量%のスラリーを調製した(温度 65°C)。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約 300 g/L の粒子を得た。揮発分(105°C、2 時間の減量)は 4% であった。次に、この粒子 7.8 部と 4A型ゼオライト(平均粒子径約 3 μm) 3 部とをハイスピードミキサー(深江工業(株) 製の内容積 2.5 L)に投入して混合した。次いで、結晶性珪酸塩粉末(SKS-6 の解碎品、平均粒径 2.7 μm) 5 部を投入して、更に上記非イオン界面活性剤 4 部をスプレー添加しながら破碎し攪拌造粒した。その際に、終了直前に上記ゼオライト粉末 5 部を加え、表面被覆を行いベース洗剤粒子群(1)を得た。尚、全仕込量は 5 kg であった。

製造例 2

直鎖アルキル（炭素数10～13）ベンゼンスルホン酸カリウム14部、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸（炭素数14～16）メチルエステルナトリウム8部、製造例1と同じ非イオン界面活性剤1部、製造例1と同じ石鹼7部、4A型ゼオライト10部、1号珪酸ナトリウム1部、炭酸ナトリウム5部、炭酸カリウム16部、芒硝1.1部、亜硫酸ナトリウム1.5部、製造例1と同じポリアクリル酸ナトリウム2部、製造例1と同じポリエチレングリコール2部、蛍光染料（チノパールCBS-X 0.2部、ホワイテックスSA 0.1部）を水と混合して固形分48重量%のスラリーを調製した（温度65°C）。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約320g/Lの粒子を得た。揮発分（105°C、2時間の減量）は3%であった。次に、上記粒子50kg/H、炭酸ナトリウム（重灰）4kg/H、製造例1と同じ結晶性珪酸塩粉末1kg/H、製造例1と同じ非イオン界面活性剤3kg/Hの能力で連続ニーダー（栗本鉄工所（株）製）に連続的に添加した。ニーダー排出口に2軸式押出し機（ペレッターダブル：不二パウダル製）を設置して、直径約3mmの円柱状ペレットを得た。このペレット100部に対して、解碎助剤として粉末ゼオライト（平均粒径約3μm）5部を加えつつ、14°Cの冷風を通気しながら目開き1.5mmのスクリーンを取り付けたフィッツミル（ホソカワミクロン製）により解碎造粒を行った。

### 製造例3

直鎖アルキル（炭素数10～13）ベンゼンスルホン酸ナトリウム24部、製造例1と同じアルキル硫酸ナトリウム4部、製造例1と同じ非イオン界面活性剤4部、石鹼（炭素数14-20）1部、1号珪酸ナトリウム14部、炭酸ナトリウム14部、芒硝4部、製造例1と同じアクリル酸／マレイン酸コポリマー4部、製造例1と同じポリエチレングリコール1部、蛍光染料（チノパールCBS-X 0.1部、ホワイテックスSA 0.1部）を水と混合して固形分50重量%のスラリーを調製した（温度63°C）。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約300g

／Lの粒子を得た。揮発分（105°C、2時間の減量）は2.5%であった。次に、リボンブレンダーを用いて、上記粒子70部と粉末ゼオライト（平均粒径約3 μm）7部、製造例1と同じ結晶性珪酸塩5部をブレンドした。この混合物を、チルソネーター（不二パウダル製、ロール幅102mm／ロール径254mm）で約1 MPaのロール圧力で圧密・整粒し、これを1410 μmの目開きの篩で篩分けした。1410 μm以上の粗大粒子は、解碎助剤として粉末ゼオライトを用いて、フィットミルで解碎した後、篩を通過した粒子群と混合し、ベース洗剤粒子群を得た。

#### 製造例4

4A型ゼオライト15部、芒硝5部、亜硫酸ナトリウム2部、製造例1と同じポリアクリル酸ナトリウム2部を水と混合して固体分50重量%のスラリーを調製した（温度58°C）。これを向流式噴霧乾燥装置で噴霧乾燥した。この粒子の揮発分（105°C、2時間の減量）は2%であった。製造例1と同じ非イオン界面活性剤20部、製造例1と同じポリエチレングリコール3部、パルミチン酸7部を75°Cで加熱混合し、混合液を調製した。次に、レディゲミキサー（松坂技研製、内容積20L、ジャケット付き）に、上記粒子25部、結晶性珪酸塩（SKS-6の解碎品、平均粒径17 μm）40部及び非晶質アルミニウム珪酸塩（平均粒径10 μm、特開平6-179899号公報記載のもの）5部を投入し、主軸（150 rpm）とチョッパー（4000 rpm）の攪拌を開始した。そこに、上記混合液を2.5分間で投入し、その後6分間攪拌した。更に、表面被覆剤として非晶質アルミニウム珪酸塩を3部投入し、1.5分間攪拌を行いベース洗剤粒子群を得た。尚、全仕込量は4kgであった。

#### 製造例5

直鎖アルキル（炭素数10～13）ベンゼンスルホン酸ナトリウム25部、アルキ

ル（炭素数12～16）硫酸ナトリウム4部、製造例1と同じ非イオン界面活性剤2部、石鹼（炭素数14～20）3部、P型ゼオライト12部、2号珪酸ナトリウム8部、炭酸ナトリウム10部、炭酸カリウム2部、芒硝2部、亜硫酸ナトリウム0.5部、製造例1と同じアクリル酸／マレイン酸コポリマー5部、製造例1と同じポリエチレングリコール1部、蛍光染料（チノパールCBS-X0.1部、ホワイテックスSA0.1部）を水と混合して固体分50重量%のスラリーを調製した（温度65°C）。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約310g/Lの粒子を得た。揮発分（105°C、2時間の減量）は4%であった。次に、この粒子78部とP型ゼオライト（平均粒子径約3μm）3部とをハイスピードミキサー（深江工業（株）製の内容積25L）に投入して混合した。次いで、ポリオキシエチレン（EO平均付加モル数6）アルキル（炭素数12～14）エーテル4部をスプレー添加しながら破碎し攪拌造粒した。その際に、終了直前に上記ゼオライト粉末5部を加え、表面被覆を行いベース洗剤粒子群を得た。尚、全仕込量は5kgであった。

#### 製造例6

直鎖アルキル（炭素数10～13）ベンゼンスルホン酸ナトリウム25部、アルキル（炭素数12～16）硫酸ナトリウム4部、ポリオキシエチレン（EO平均付加モル数6）アルキル（炭素数12～14）エーテル2部、石鹼（炭素数14～20）3部、4A型ゼオライト10部、1号珪酸ナトリウム3部、炭酸ナトリウム20部、炭酸カリウム2部、芒硝1部、亜硫酸ナトリウム0.5部、製造例1と同じアクリル酸／マレイン酸コポリマー5部、製造例1と同じポリエチレングリコール1部、蛍光染料（チノパールCBS-X0.1部、ホワイテックスSA0.1部）を水と混合して固体分50重量%のスラリーを調製した（温度65°C）。これを向流式噴霧乾燥装置を用いて嵩密度約310g/Lの粒子を得た。揮発分（105°C、2時間の減量）は4%であった。次に、この粒子78部と4A型ゼオライト

(平均粒子径約 $3\text{ }\mu\text{m}$ ) 3部とをハイスピードミキサー(深江工業(株)製の内容積25L)に投入して混合した。次いで、製造例3と同じ結晶性アルカリ金属珪酸塩粉末5部を投入して、更に上記非イオン界面活性剤4部をスプレー添加しながら破碎し攪拌造粒した。その際に、終了直前に上記ゼオライト粉末5部を加え、表面被覆を行いベース洗剤粒子群を得た。尚、全仕込量は5kgであった。

#### 製造例7

直鎖アルキル(炭素数10~13)ベンゼンスルホン酸ナトリウム10部、4A型ゼオライト15部、炭酸ナトリウム7部、芒硝5部、亜硫酸ナトリウム2部、製造例1と同じポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量1万)2部を水と混合して固体分50重量%のスラリーを調製した(温度58°C)。これを向流式噴霧乾燥装置で噴霧乾燥した。この粒子の揮発分(105°C、2時間の減量)は2%であった。製造例6と同じ非イオン界面活性剤20部、製造例1と同じポリエチレングリコール3部、パルミチン酸7部を75°Cで加熱混合し、混合液を調製した。次に、製造例4と同じレディゲミキサーに、上記粒子30部、製造例4と同じ結晶性アルカリ金属珪酸塩30部及び製造例4と同じ非晶質アルミニウム珪酸塩8部を投入し、主軸(150rpm)とチョッパー(4000rpm)の攪拌を開始した。そこに、上記混合液を2.5分間で投入し、その後6分間攪拌した。更に、表面被覆剤として非晶質アルミニウム珪酸塩を3部投入し、1.5分間攪拌を行いベース洗剤粒子群を得た。尚、全仕込量は4kgであった。

#### (ベース洗剤粒子群の分級操作)

製造例1~7のベース洗剤粒子群それぞれについて、前述の分級装置を用いて分級操作を行った。具体的には、該分級装置最上部の2000μmの篩の上から100g/回の試料を入れ、蓋をしてロータップマシーン(HEIKO SEI

SAKUSHO製、タッピング：156回／分、ローリング：290回／分)に取り付け、10分間振動後、それぞれの篩及び受け皿上に残留した試料を篩目毎に回収することによって必要量の1410～2000μm、1000～1410μm、710～1000μm、500～710μm、355～500μm、250～355μm、180～250μm、125～180μm、皿～125μm(125μm未満)の各分級粒子群の試料を得た。

(酵素粒子群の分級操作)

酵素粒子群A(ノボノルディスク製、サビナーゼ18T Type W)について、ベース洗剤粒子群と同様の分級操作を行い、各分級酵素粒子群を得た。

(結晶性アルカリ金属珪酸塩の分級操作)

結晶性アルカリ金属珪酸塩B(クラリアント製、SKS-6顆粒)について、ベース洗剤粒子群と同様の分級操作を行い、各分級酵素粒子群を得た。

(各分級粒子群の溶解率Viの測定)

前述の測定法に従って、各分級粒子群の溶解率を測定した。その結果を表1に示す。

表 1

V <sub>i</sub>	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	結晶性アルカリ金属珪酸塩 B	
							酵素 A	酵素 B
V (1410~2000 μm)	44.8	48.2	44.5	59.9	45.9	44.8	45.8	-
V (1000~1410 μm)	53.8	58.9	54.6	70.5	52.3	49.8	55.1	59.4
V (710~1000 μm)	64.1	67.8	61.5	84.3	65.1	64.0	64.4	74.4
V (500~710 μm)	77.6	82.3	78.3	97.6	79.8	77.6	78.5	81.3
V (355~500 μm)	95.4	98.2	96.8	99.7	96.4	95.2	96.1	95.0
V (250~355 μm)	99.6	99.6	99.5	99.8	99.4	98.7	99.5	99.7
V (180~250 μm)	100	100	100	100	100	99.8	100	-
V (125~180 μm)	100	100	100	100	100	100	100	99.9
V (125 μm未満)	100	100	100	100	100	100	100	-

## 試験例 1

製造例 1～7 のベース洗剤粒子群、酵素粒子群 A 又は結晶性アルカリ金属珪酸塩の分級粒子群を用いて、以下の方法に従って粒度調整することで、洗剤組成物を得た。

### 粒度調整操作 1

各分級粒子群を表 2 に示した粒度分布の重量頻度に従ってそれぞれの試料が 200 g となるように秤量し、ロッキングミキサー（愛知電機製）での 2 分間混合によって種々の粒度調整された洗剤組成物を得た。

評価 1、2 及び 4 に従って、表 2 に示した洗剤組成物の評価を行った。その結果、洗剤組成物 I の系（例 1～9、12、13）では、式 (A)  $\Sigma (W_i \cdot V_i) \geq 95\% (\%)$  且つ  $125 \mu m$  未満の分級粒子群の重量頻度が 0.1 以下を満たす例 1、4、5、8、12 は溶解性、分散性及び手洗い溶解性に優れることが分かった。また、洗剤組成物 II の系（例 10、11、14）では、式 (B)  $\Sigma (W_i \cdot V_i) \geq 97\% (\%)$  且つ  $125 \mu m$  未満の分級粒子群の重量頻度が 0.08 以下を満たす例 10、14 が溶解性、分散性及び手洗い溶解性に優れることが分かった。更に、例 10、14 を比較するとスルホン酸塩を有する陰イオン界面活性剤を 5 重量% 以上含む例 14 が明らかに分散性に優れることが分かった。

また、評価 3 に従って、表 3 に示した洗浄力評価を行った結果、洗剤組成物 I の系では、溶解性、分散性及び手洗い溶解性に優れる例 1、4、5、8、12 の洗浄力が、また、洗剤組成物 II の系でも溶解性、分散性及び手洗い溶解性に優れる例 10、14 の洗浄力が高かった。

更に、炭酸ナトリウムを 1～15 重量% かつ炭酸ナトリウムとアルカリ金属珪酸塩の総和が 16～40 重量% を満たす例 1、4、8、12、14 の洗浄力がより優れていた。

用いた ベース洗剤粒子群	製造例1			酵素A			製造例2			製造例3			製造例4			製造例5			製造例6			製造例7		
	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24
W[1410～2000 μm]	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W[1000～1410 μm]	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W[710～1000 μm]	0.00	0.06	0.00	0.01	0.01	0.06	0.22	0.02	0.04	0.20	0.03	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W[500～710 μm]	0.01	0.07	0.02	0.04	0.02	0.07	0.26	0.03	0.09	0.19	0.10	0.15	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
W[355～500 μm]	0.13	0.16	0.07	0.21	0.00	0.16	0.17	0.11	0.25	0.14	0.26	0.16	0.18	0.02	0.02	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
W[250～355 μm]	0.40	0.40	0.14	0.33	0.00	0.40	0.11	0.18	0.23	0.12	0.30	0.16	0.36	0.01	0.22	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	
W[180～250 μm]	0.40	0.18	0.28	0.31	0.00	0.18	0.06	0.24	0.19	0.08	0.21	0.13	0.34	0.00	0.29	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	
W[125～180 μm]	0.04	0.08	0.33	0.04	0.00	0.08	0.04	0.26	0.10	0.08	0.08	0.13	0.04	0.00	0.00	0.26	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
W[125 μm未満]	0.02	0.02	0.16	0.03	0.00	0.02	0.03	0.16	0.10	0.10	0.02	0.09	0.01	0.00	0.00	0.14	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
平均粒径 [μm]	259	303	182	284	303	505	201	296	476	312	347	277	202	248										
高密度 [g/L]	773	770	731	775	821	839	788	772	769	873	890	752	781	779										
流动性 [秒]	6.3	6.8	>10	6.4	6.8	6.4	>10	6.7	6.9	6.0	6.1	6.8	>10	6.3										
$\Sigma (W_i \cdot V_i) [\%]$	99	93.9	99.3	97.0	95.0	83.3	98.6	95.6	83.6	99.2	96.2	99.1	99.0	99.3										
評価1	A	C	A	A-B	B	D	A	B	D	A	B	A	A	A										
評価2	I	II	IV	I	II	I	IV	II	II	II	IV	I	IV	I										
評価4 [秒]	36	118	31	68	95	250	42	90	282	29	75	34	46	23										

表 3

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	
用いた ベース洗剤粒子群	製造例1 酵素A			製造例2			製造例3			製造例4			製造例5 結晶性7剤 金属錯合物 B		製造例6 結晶性7剤 金属錯合物 B
評価3	54	46	42	55	48	44	41	52	43	52	41	54	37	56	

## 試験例 2

製造例 1 のベース洗剤粒子群（1）の分級粒子群を用いて、以下の方法に従って粒度調整することで、高密度洗剤組成物を得た。

## 粒度調整操作 2

製造例 1 で得たベース洗剤粒子群（1）100部を目開き  $500\text{ }\mu\text{m}$  のスクリーンを備えたジャイロシフター（徳寿工作所製）で分級し、その篩上粒子群を除去することで、例 1 5 の洗剤組成物 55.3 部を得た。

## 粒度調整操作 3

例 1 5 の洗剤組成物 55.3 部をベース洗剤粒子群として、目開き  $125\text{ }\mu\text{m}$  のスクリーンを備えたジャイロシフターに投入し、 $125\text{ }\mu\text{m}$  未満の微粒を除去することにより、例 1 6 の洗剤組成物 51.5 部を得た。

## 粒度調整操作 4

粒度調整操作 2 と同様の操作で、製造例 1 で得たベース洗剤粒子群（1）100 部を目開き  $500\text{ }\mu\text{m}$  のスクリーンを備えたジャイロシフターに投入し、篩上粒子群 A と篩下粒子群 A とに分級した。重量は、それぞれ 44.7 部及び 55.3 部であった。この篩上粒子群 A 44.7 部及び解碎助剤として粉末ゼオライト（平均粒径  $3\text{ }\mu\text{m}$ ）2 部を冷却空気とともに、フィッツミル（ホソカミクロン製）へ投入し、1 段解碎粒子を得た。次いで第 2 段目のフィッツミルに投入し、2 段解碎粒子を得た。尚、フィッツミルのスクリーンの目開きは、1 段目が直径 2 mm、2 段目が直径 1 mm とした。2 段解碎粒子の平均粒径は、 $376\text{ }\mu\text{m}$  であり、2 段解碎粒子 48.7 部中  $500\text{ }\mu\text{m}$  以上の粒子を 23.2 部含んでいた。この 2 段解碎粒子を目開き  $500\text{ }\mu\text{m}$  のスクリーンの上記ジャイロシフターに投入し、篩上粒子群 B と篩下粒子群 B に分級した。この篩下粒子群 B 25.5 部と

、篩下粒子群A 5.5. 3部をブレンドして例17の洗剤組成物80. 8部を得た。  
。

#### 粒度調整操作5

例17の洗剤組成物80. 8部を目開き125 μmのスクリーンを備えた上記ジャイロシフターに投入し、125 μm未満の微粒を除去することにより、例18の洗剤組成物76. 0部を得た。

#### 粒度調整操作6

例17の洗剤組成物80. 8部を目開き180 μmのスクリーンを備えたジャイロシフターに投入し、篩上粒子群Cと篩下粒子群Cに分級した。篩上粒子群Cと篩下粒子群Cは、65. 4部と15. 4部であった。

篩下粒子群Cを以下の操作で造粒した。上記ハイスピードミキサーに篩下粒子群C 15. 4部を投入し、上記非イオン界面活性剤0. 77部を1. 3分間かけてスプレー添加した後、10分間攪拌造粒した。次にゼオライト（平均粒径約3 μm）0. 92部を加え表面被覆処理を1分間行い、ベース洗剤粒子群（2）を得た（平均粒径662 μm）。これを目開き500 μmのジャイロシフターを用いて篩上粒子群A' と篩下粒子群A' とに分級し、篩上粒子群A' をフィットミルを用いて2段解碎し、その解碎粒子群を目開き500 μmのジャイロシフターを用いて篩上粒子群B' と篩下粒子群B' とに分級した。ついで、この篩下粒子群B' と、篩下粒子群A' と篩下粒子群Cをブレンドし、例19の洗剤組成物80. 0部を得た。

評価1、2及び4に従って、表4に示した洗剤組成物の評価を行った。その結果、例15～19では、溶解性、分散性及び手洗い溶解性に優れることが分かった。ここで、125 μm未満の分級粒子群の重量頻度が少ない例16、18、19が分散性に特に優れることが分かった。また、評価3に従って、表5に示した

洗浄力評価を行った結果、溶解性及び分散性に優れる例 15～19 は、洗浄力にも優れることがわかった。

表 4

	例 15	例 16	例 17	例 18	例 19
用いたベース洗剤粒子群	製造例 1				
W [1410～2000 μm]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W [1000～1410 μm]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W [710～1000 μm]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W [500～710 μm]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W [355～500 μm]	0.14	0.15	0.30	0.30	0.30
W [250～355 μm]	0.31	0.34	0.28	0.32	0.36
W [180～250 μm]	0.31	0.33	0.24	0.24	0.29
W [125～180 μm]	0.17	0.18	0.13	0.14	0.04
W [125 μm未満]	0.07	0.00	0.05	0.00	0.01
平均粒径 [μm]	237	248	276	285	292
蒿密度 [g/L]	701	730	715	708	704
流動性 [秒]	7.3	6.5	6.7	6.2	6.3
$\Sigma (Wi \cdot Vi) [\%]$	99.2	99.2	98.5	98.5	98.5
評価 1	A	A	A	A	A
評価 2	II	I	I	I	I
評価 4 [秒]	27	29	38	48	55

表 5

	例 15	例 16	例 17	例 18	例 19
用いたベース洗剤粒子群	製造例 1				
評価 3	56	58	55	57	59

## 試験例 3

日本及び海外において販売されている代表的洗剤組成物 17 種の商品について

、粒子溶解性及び手洗い溶解性について求めたデータを表 6 に示す。

表 6 の結果から、これらの市販されている洗剤は、粒子溶解性が低いレベルにあり、また、手洗い溶解性にも劣っていることが分かる。

表 6

		$\sum (W_i \cdot V_i) [\%]$	手洗い溶解時間 (s)
日本	市販洗剤 A	88.8	160
	市販洗剤 B	83.7	185
	市販洗剤 C	93.4	131
	市販洗剤 D	83.8	205
	市販洗剤 E	89.5	178
	市販洗剤 F	91.7	168
	市販洗剤 G	84.2	202
	市販洗剤 H <sup>1)</sup>	95.4	152
欧米	市販洗剤 I	94.0	119
	市販洗剤 J	90.9	173
	市販洗剤 K	92.5	172
	市販洗剤 L	93.8	185
アジア・オセアニア	市販洗剤 M	81.2	227
	市販洗剤 N	84.1	245
	市販洗剤 O	74.5	155
	市販洗剤 P	80.1	190
	市販洗剤 Q	91.7	232

1) 陰イオン界面活性剤 : 非イオン界面活性剤 = 2 : 21

## 産業上の利用可能性

本発明の洗剤組成物は、冷水であっても水への投入後素早く溶解し、且つ粒子間凝集に由来する分散性に優れ、良好な洗浄性を有し、近年の洗濯機のように低機械力化された洗濯条件、さらには手洗いなどの洗濯条件でも溶解性及び洗浄力に優れるものである。

## 均等物

当業者であれば、単なる日常的な実験手法によって、本明細書に記載された発明の具体的態様に対する多くの均等物を認識し、あるいは確認することができるだろう。そのような均等物は、下記請求の範囲に記載されるような本発明の範疇に含まれるものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が4：10以上10：0以下である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μm及び125μmの篩と受け皿とからなる分級装置を用いて洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度W<sub>i</sub>と、以下に示す測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率V<sub>i</sub>との積の総和が下記式（A）を満たし、かつ125μm未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下である高密度洗剤組成物：

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 95 (\%) \quad (A)$$

測定条件：5°C±0.5°Cの硬度4°DHの水1.00L±0.03Lに試料1.000g±0.010gを投入し、1Lビーカー（内径105mm）内で円柱状攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて120秒間、回転数800rpmにて攪拌した後、JIS Z 8801規定の標準篩（目開き300μm）にて溶残物を濾過する。分級粒子群の溶解率V<sub>i</sub>は、下記式（a）により算出する。ここでiは、各分級粒子群を意味している。

$$V_i = (1 - T_i / S_i) \times 100 (\%) \quad (a)$$

（ここで、S<sub>i</sub>は各分級粒子群の投入重量（g）、T<sub>i</sub>は濾過後の篩上に残存する各分級粒子群の溶残物の乾燥重量（g）を示す。）。

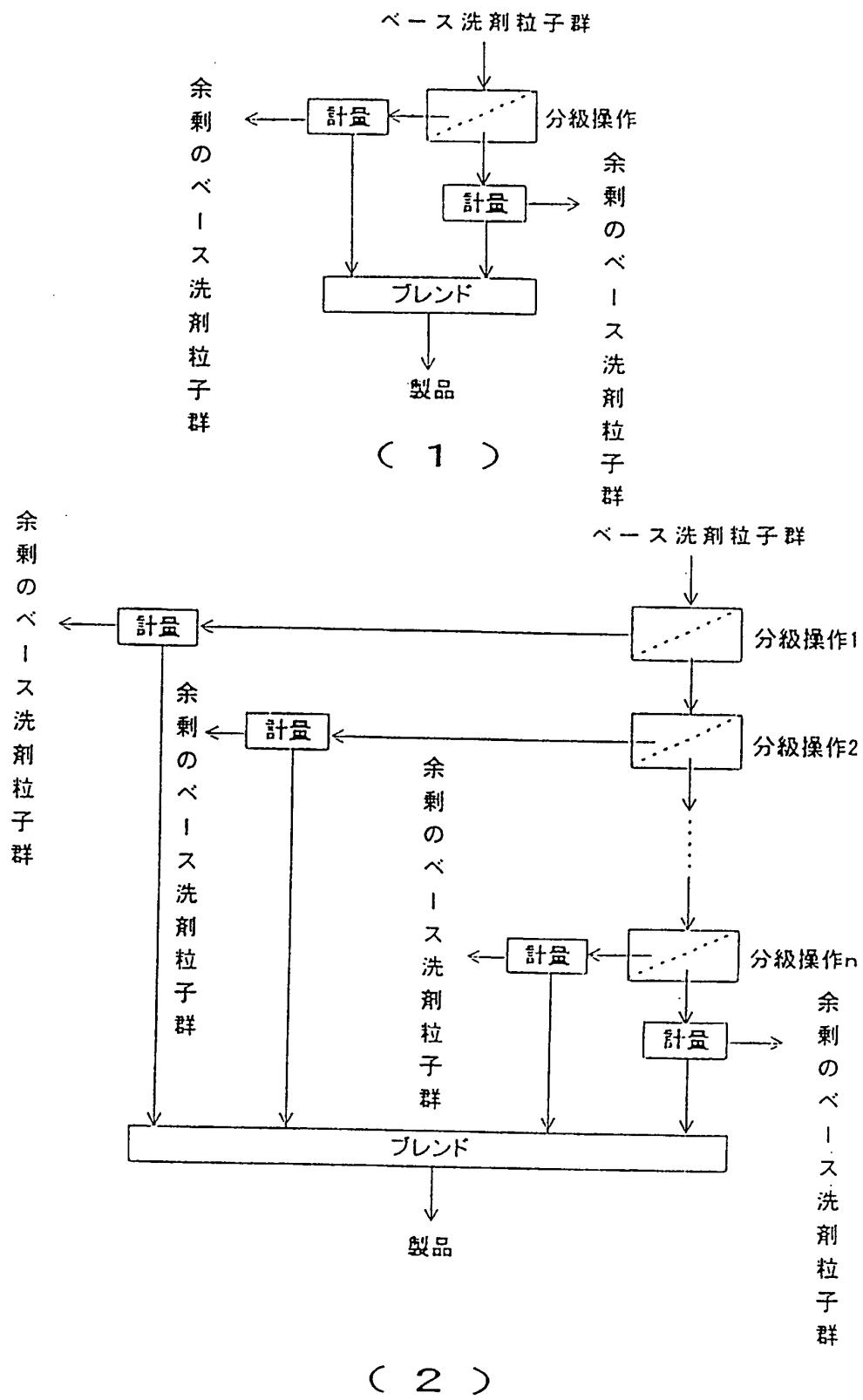
2. 陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の重量比が0：10以上4：1未満である界面活性剤組成物を10～60重量%含有し、嵩密度が600～1200g/Lである高密度洗剤組成物であって、請求項1に記載の分級装置を用いて洗剤粒子を分級して得られた各分級粒子群の重量頻度W<sub>i</sub>と、請求項1記載

の測定条件において測定される各分級粒子群の溶解率 $V_i$ との積の総和が下記式(B)を満たし、かつ $125\mu m$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下である高密度洗剤組成物：

$$\sum (W_i \cdot V_i) \geq 97 \% \quad (B).$$

3. 界面活性剤組成物を10～60重量%含有する未分級の洗剤粒子群に分級操作を行った後に、得られた各分級粒子群に対して、請求項1に記載の式(A)を満たし、且つ $125\mu m$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.1以下になるよう粒度調整を行う工程を有する請求項1記載の高密度洗剤組成物の製法。

4. 界面活性剤組成物を10～60重量%含有する未分級の洗剤粒子群に分級操作を行った後に、得られた各分級粒子群に対して、請求項2に記載の式(B)を満たし、且つ $125\mu m$ 未満の分級粒子群の重量頻度が0.08以下になるよう粒度調整を行う工程を有する請求項2記載の高密度洗剤組成物の製法。



第1図

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C11D17/06, C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11D17/06, C11D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP, 11-35998, A (Kao Corporation), 09 February, 1999 (09.02.99) (Family: none)	1-4
P, Y	WO, 99/29830, A1 (KAO CORP), 17 June, 1999 (17.06.99) & EP, 969082, A1 & AU, 9915055, B	1-4
P, Y	WO, 99/29829, A1 (KAO CORP), 17 June, 1999 (17.06.99) & AU, 9913512, B	1-4
P, Y	WO, 99/36503, A1 (PROCTER & GAMBLE CO), 22 July, 1999 (22.07.99) (Family: none)	1-4
P, Y	WO, 99/63047, A1 (KAO CORP), 09 December, 1999 (09.12.99) (Family: none)	1-4
Y	EP, 466484, A2 (UNILEVER PLC), 15 January, 1992 (15.01.92) & JP, 4-253800, A & AU, 9180306, B	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2000 (06.04.00)Date of mailing of the international search report  
18 April, 2000 (18.04.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00145

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& CA, 2046453, A1 & US, 5360567, A	
Y	EP, 229671, A1 (KAO CORP), 22 July, 1987 (22.07.87) & JP, 62-167398, A & JP, 62-167399, A & JP, 62-253699, A & US, 4869843, A & DE, 3768509, C1	1-4
Y	JP, 64-20298, A (Kao Corporation), 24 January, 1989 (24.01.89) (Family: none)	1-4
Y	JP, 64-20297, A (Kao Corporation), 24 January, 1989 (24.01.89) (Family: none)	1-4
Y	JP, 63-199797, A (Kao Corporation), 18 August, 1988 (18.08.88) (Family: none)	1-4
Y	JP, 63-154799, A (Kao Corporation), 28 June, 1988 (28.06.88) (Family: none)	1-4
Y	JP, 63-150392, A (LION CORPORATION), 23 June, 1988 (23.06.88) (Family: none)	1-4
Y	JP, 2-154000, A (ASAHI DENKA KOGYO K.K., et al.), 13 June, 1990 (13.06.90) (Family: none)	1-4
Y	EP, 578871, A1 (PROCTER & GAMBLE CO), 19 January, 1994 (19.01.94) & WO, 94/02573, A1 & JP, 7-509267, A	1-4
Y	JP, 61-231099, A (Kao Corporation), 15 October, 1986 (15.10.86), Claims; p.3, lower right column, lines 11-19 (Family: none)	1-4
Y	JP, 61-231098, A (Kao Corporation), 15 October, 1986 (15.10.86), Claims; p.3, lower right column, lines 9-18 (Family: none)	1-4

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00145

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl? C11D17/06, C11D11/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl? C11D17/06, C11D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	JP, 11-35998, A (花王株式会社) 9.2月. 1999(09.02.99) (ファミリーなし)	1-4
P, Y	WO, 99/29830, A1 (KAO CORP) 17. JUN. 1999(17.06.99) & EP, 969082, A1 & AU, 9915055, B	1-4
P, Y	WO, 99/29829, A1 (KAO CORP) 17. JUN. 1999(17.06.99) & AU, 9913512, B	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

06. 04. 00

## 国際調査報告の発送日

18.04.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

大久保元浩

印

4V 8828

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00145

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	WO, 99/36503, A1 (PROCTER & GAMBLE CO) 22. JUL. 1999 (22.07.99) (ファミリーなし)	1-4
P, Y	WO, 99/63047, A1 (KAO CORP) 9. DEC. 1999 (09.12.99) (ファミリーなし)	1-4
Y	EP, 466484, A2 (UNILEVER PLC) 15. JAN. 1992 (15.01.92) & JP, 4-253800, A & AU, 9180306, B & CA, 2046453, A1 & US, 5360567, A	1-4
Y	EP, 229671, A1 (KAO CORP) 22. JUL. 1987 (22.07.87) & JP, 62-167398, A & JP, 62-167399, A & JP, 62-253699, A & US, 4869843, A & DE, 3768509, C1	1-4
Y	JP, 64-20298, A (花王株式会社) 24. 1月. 1989 (24.01.89) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 64-20297, A (花王株式会社) 24. 1月. 1989 (24.01.89) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 63-199797, A (花王株式会社) 18. 8月. 1988 (18.08.88) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 63-154799, A (花王株式会社) 28. 6月. 1988 (28.06.88) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 63-150392, A (ライオン株式会社) 23. 6月. 1988 (23.06.88) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 2-154000, A (旭電化工業株式会社外1) 13. 6月. 1990 (13.06.90) (ファミリーなし)	1-4
Y	EP, 578871, A1 (PROCTER & GAMBLE CO) 19. JAN. 1994 (19.01.94) & WO, 94/02573, A1 & JP, 7-509267, A	1-4
Y	JP, 61-231099, A (花王株式会社) 15. 10月. 1986 (15.10.86) 特許請求の範囲、p. 3右下欄第11-19行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 61-231098, A (花王株式会社) 15. 10月. 1986 (15.10.86) 特許請求の範囲、p. 3右下欄第9-18行 (ファミリーなし)	1-4